Abkömmlinge

von

Menthon und Tetrahydrocarvon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eugen Oehler

aus Offenbach a. Main.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Abkömmlinge

von

Menthon und Tetrahydrocarvon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eugen Oehler

aus Offenbach a. Main.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Meinem Vater aus Dankbarkeit
gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Als Baeyer Untersuchungen über die Konstitution des Benzols in Angriff nahm, war er der Ansicht, dass die auf diesem Gebiet zu gewinnenden Erfahrungen auch für die Terpene von Wichtigkeit werden könnten. Eine Übertragung der an Benzolabkömmlingen studierten Gesetzmässigkeiten auf diese Körperklasse schien erlaubt, seitdem durch die Arbeiten von Wallach, Semmler, Wagner, Goldschmidt, Brühl und andern erwiesen war, dass die Terpene sich von reduzierten Cymolen und andern Sechsringen ableiten.

Baeyer ging in den Benzolarbeiten von der Hexahydroterephtalsäure aus, die einen vollständig reduzierten Benzolkern enthält und deren Abkömmlinge daher die geringste Zahl von Isomeren aufweisen. Durch Einführung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff wird eine Doppelbindung erzeugt, es entsteht eine Tetrahydroterephtalsäure, durch Wiederholung dieser Operation eine Dihydrosäure. Es dürfte von Interesse sein, diejenigen neuen Thatsachen und Gesetzmässigkeiten aufzuführen, welche beim Studium der Terpene besondere Berücksichtigung verdienen.

Der vollständig reduzierte Benzolring verhält sich chemisch wie ein gesättigter Fettkörper; er ist identisch mit dem aus Substanzen der Fettreihe aufgebauten Hexamethylenring. In der Fettreihe ist es für eine grosse Anzahl von Säuren bewiesen und für eine noch grössere wahrscheinlich gemacht, dass Brom bei der Substitution sich an das α-Kohlenstoffatom begibt, so entsteht aus Adipinsäure (2,5)Dibromadipinsäure.[1]) Lässt man Brom auf Hexahydroterephtalsäure wirken, so geht es ebenfalls in die α-Stellung. Eine Reihe von Körpern aus der Gruppe der Terpene und Campher leiten sich von vollständig hydrierten Benzolen ab; ich erwähne:

das Menthol vom Hexahydrophenol;
das Menthon, das Tetrahydrocarvon } vom Ketohexamethylen; (Ann. 278, 113)
das Tetrahydrocarvol vom Hexahydrophenol.

1) Ber. 24, 2209.

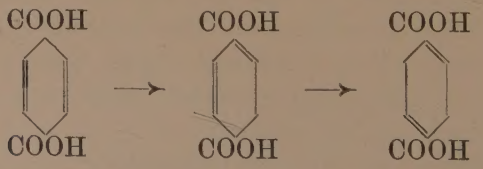
Die beiden ersten in den Ring eintretenden Doppelbindungen lassen die typischen Eigenschaften des Fettkörpers bestehen und ändern den Charakter der Verbindung nur insofern, als sie aus einem gesättigten Körper einen ungesättigten machen: Permanganat wirkt mit Leichtigkeit oxydierend, Brom und Bromwasserstoff werden addiert, ebenso Wasserstoff, bis die Sättigungsstufe des Hexamethylens erreicht ist. Gleichzeitig wird der Ring an der Stelle der Doppelbindung sprengbar. So gibt Δ_1Tetrahydrophtalsäure bei der Oxydation Adipinsäure.

Unzählige Beispiele der Fettreihe lehren, dass auch hier die Spaltung an der Stelle der Doppelbindung erfolgt. — Wieder leiten sich eine Menge Terpene und Campher von teilweise gesättigten Benzolderivaten ab. So:

Menthen,	Carvomenthen	von Tetrahydrobenzol;	
	Terpineol	„ Tetrahydrophenol;	(Ann. 278, 113)
	Terpen	„ Dihydrobenzol;	
	Carvon	„ Dihydrophenol.	

Sowie die dritte Doppelbindung in den Ring eintritt, ändert sich der Charakter der Verbindung vollkommen. Sie wird wieder gesättigt und doch mit ebensolchen Fettkörpern nicht zu vergleichen. Ihre Abkömmlinge sind eben echte Benzolderivate und haben mit Terpenen nichts zu thun.

Wichtig für die Chemie zyklischer Verbindungen ist die Aufklärung über das Wandern der Doppelbindung geworden. Baeyer hat gezeigt, dass bei teilweise reduzierten Benzolkarbonsäuren eine Wanderung der Doppelbindung nach dem negativen Rest hin eintreten kann. Ich wähle als Beispiel die $\Delta_{(2,5)}$Dihydroterephtalsäure.[1])



Diese Gesetzmässigkeit gewinnt ein hohes Interesse, wenn man an die vielen in der Terpenreihe beobachteten Umlagerungen denkt.

1) Ann. 269, 145.

Ich erinnere an die des Dihydrocarvons zu Carvenon, des Carvons zu Carvacrol und des Carvoxims zu p-Amidothymol.[1])

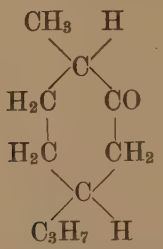
Eine weitere Ahnlichkeit der reduzierten Benzolabkömmlinge mit Körpern der Fettreihe war mit der wichtigen Entdeckung des Cis-transisomerie gefunden.[2]) Die neue Theorie fand ihre Bestätigung in der Entdeckung der 10 möglichen reduzierten Terephtalsäuren. Auf Grund des Verhaltens von Fumar- und Maleinsäure aufgestellt, hat sie sich in ihrer Anwendung auf Benzolderivate ebenso fruchtbar erwiesen wie später in ihrer Übertragung auf die Terpene[3]), auf welchem Gebiet derartige Isomerien häufig sind, ich erinnere nur an cis- und trans-Terpin, cis- und trans-Terpinhydrat, cis- und trans-Dihydrobromid des Dipentens, Limonens u. s. w. Unter anderm zeitigte sie die Entdeckung von einem neuen Terpin.[4])

Wie Baeyer beim Studium der hydrierten Phtalsäuren vom Einfachen zum Schweren überging, von den vollständig gesättigten zu den Tetrahydrosäuren und von diesen zu den Dihydrosäuren[5]), so war auch der leitende Gedanke der Terpenarbeiten, von gesättigten zu ungesättigten Verbindungen, von Körpern bekannter zu solchen unbekannter Konstitution überzugehen und durch dieses Ineinanderüberführen Ortsbestimmungen vorzunehmen. So ist das Tetrahydrocarveol der Ausgangspunkt der Terpenarbeiten geworden, wie es das α-Bromderivat der Hexahydroterephtalsäure für das Studium des Benzols war. Die seitherigen Forscher sind von ungesättigten Terpenen, welche in der Natur die häufigeren sind, ausgegangen und haben deren Konstitution zu ermitteln gesucht. Die Erwartung, auf diesem von theoretischen Gesichtspunkten ausgehenden Wege besser zu fahren, wurde nicht getäuscht, denn gleich in der ersten Abhandlung[6]) gelang die Ortsbestimmung des Sauerstoffs in Menthol und Menthon. Die Konstitution beider Körper war jahrelang falsch aufgefasst worden. Baeyer bewies, vom Carvacrol ausgehend, dass die bisherige Annahme, das Sauerstoffatom sei der Methylgruppe benachbart, nicht für Menthon, wohl aber für ein anderes Keton zutreffe, was dem Menthon isomer und in allen Reaktionen ähnlich ist. Er nannte es Tetra-

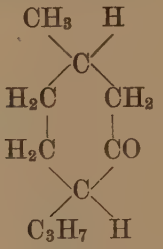
---

1) Ann. 279, 372.
2) Ann. 245, 130.
3) Ber. 26, 2861.
4) Ber. 26, 2865.
5) Ber. 26, 821.
6) Ber. 26, 822.

hydrocarvon. Im Menthon musste daher der Sauerstoff dem Isopropyl benachbart sein; auch wurde dieses direkt bewiesen.



Tetrahydrocarvon.



Menthon.

Als dann später eine elegante Methode[1]) gefunden wurde, den Sechsring des Menthons zu sprengen, fiel mir die Aufgabe zu, die Sprengungsprodukte näher zu untersuchen und die Methode auch beim Tetrahydrocarvon zu versuchen. Beides gelang und sei in Folgendem beschrieben.

Nur wenige Fälle sind bekannt, in denen ein gesättigter Sechsring zu einer Kette von ebensoviel Kohlenstoffatomen geöffnet wird. Beispiele sind:

die Oxydation von Menthol zu (2,6)Dimethyl-oktan-(3)on-säure (Mehrländer, Inaugural-Dissertation, Breslau 1887) und zu β-Methyladipinsäure (Arth, Ann. chim. phys. 7, 433);

die Oxydation von Pulegon zu β-Methyladipinsäure (Semmler, Ber. 25, 3515);

die Oxydation von Thujon zu Ketonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$ (Wallach, Ann. 272, 109);

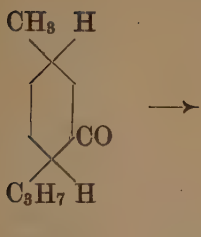
die Umwandlung von Menthon in (2,6) Dimethyl-(3) oximido-oktansäure (Baeyer und Manasse, Ber. 27, 1914).

In vorliegender Arbeit wurden diese Übergänge um zwei weitere vermehrt.

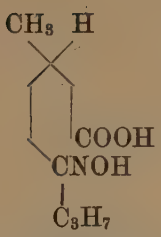
I. Menthon, mit Salzsäure und Amylnitrit behandelt, spaltet sich auf (1. Abschnitt), und unter Anlagerung der Elemente der salpetrigen Säure entsteht (2,6) Dimethyl-(3) oximido-oktansäure. Diese von Baeyer und Manasse[2]) gefundene Reaktion wurde auf das isomere Tetrahydrocarvon übertragen (10. Abschnitt), und hier entstand, wenn auch minder glatt, die entsprechende (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure.

---

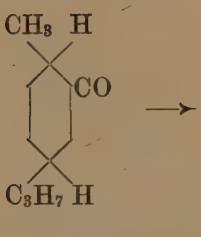
1) Ber. 27, 1914.
2) Ber. 27, 1914.



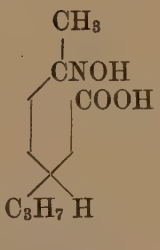
Menthon.



(2,6)Dimethyl-(3)oximidooktansäure.

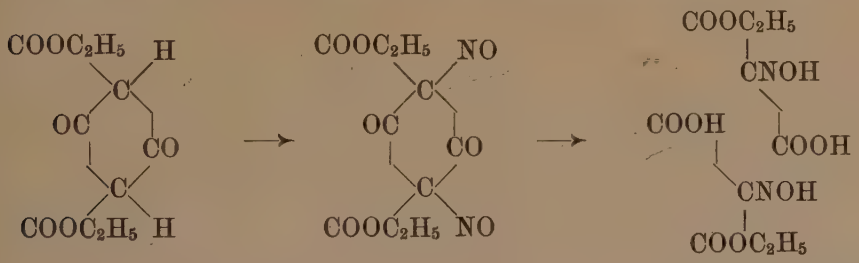


Tetrahydrocarvon.

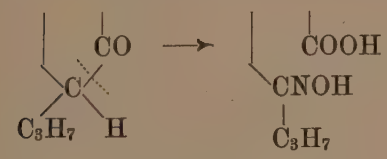


(5)Isopropyl-(2)oximidoheptansäure.

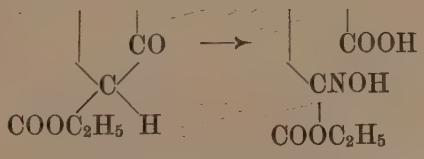
Ob sich hier einfach salpetrige Säure anlagert, oder ob die Oximidosäure erst aus dem Zwischenprodukt, der Bisnitrosoverbindung, entsteht, bleibt unentschieden. Diese Reaktion hat eine hübsche Analogie in der von Ebert ausgeführten Spaltung des Succinylobernsteinsäureesters durch salpetrige Säure.[1]) Succinylobernsteinsäureester bildet mit gasförmiger salpetriger Säure ein Dinitrosoprodukt und dieses setzt sich beim Stehen mit Wasser in Oximidobernsteinsäureäther um:



Noch deutlicher wird die Analogie, wenn man nur die eine Hälfte des Moleküls betrachtet und mit Menthon vergleicht.



Menthon.



Succinylobernsteinsäureester.

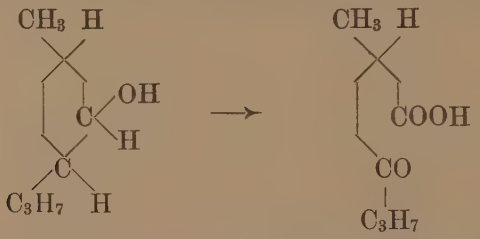
2. Der zweite Übergang von zyklischen Verbindungen zu aliphatischen mit derselben Kohlenstoffkette findet statt, wenn man Tetrahydrocarvon vorsichtig oxydiert; durch folgende Formeln wird er versinnbildlicht:

---

1) Ann. 229, 45.

Tetrahydrocarvon. (5)Isopropyl-heptan-(2)on-säure.

Die Oxydation (21. Abschnitt) geschieht mit Kaliumpermanganatlösung und geht quantitativ; sie besitzt Analogieen in der Überführung des Thujons in Thujoketonsäuren[1]) sowie in der Oxydation des Menthols zu (2,6) Dimethyl-oktan-(3)on-säure, welche von Arth[2]) mit Permanganat, von Mehrländer[3]) mit Chromsäure ausgeführt worden ist.

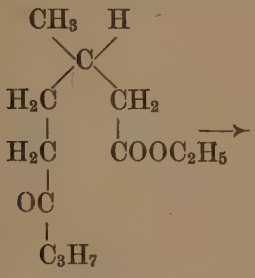


Menthol. (2,6)Dimethyl-oktan-(3)on-säure.

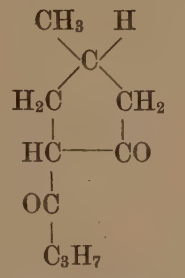
Die gleiche Ketonsäure erhielt ich, als ich in der nach Baeyer und Manasse erhaltenen (2,6)Dimethyl-(3)oximido-oktansäure den Oximidorest durch Sauerstoff ersetzte (2. Abschnitt). So standen mir zwei isomere Ketonsäuren zur Verfügung — aus Menthon und aus Tetrahydrocarvon —, mit denen einige Versuche angestellt wurden. Die aufgestellten Formeln zeigen, dass die aus Menthon gewonnene Säure in der δ-Stellung zum Carboxyl eine Acetylgruppe, die aus Tetrahydrocarvon daselbst eine Isobutyrylgruppe trägt. Diese Gruppen sollten eine Kondensation des Moleküls in sich zu einem Fünfring ermöglichen. In der That führte die Kondensation des Aethylester mit Natrium (5. und 15. Abschnitt) zu den erwarteten Pentamethylenderivaten. Sie ergibt recht gute Ausbeute und verläuft analog der Kondensation zweier Moleküle Essigäther zu Acetessigester oder der Kondensation von Aceton mit Essigäther zu Acetylaceton (Claisen, Ber. 22, 1009). Dieselbe Erwärmung beim Zusammenbringen des Esters mit Natrium, zum Verwechseln ähnliche Kupfersalze, dieselbe Alkalilöslichkeit, die-

1) Ann. 272, 109.
2) Ann. chim. phys. 7, 433.
3) Inaugural-Dissertation. Breslau 1887.

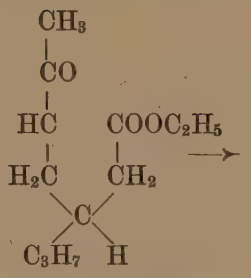
selbe Leichtbeweglichkeit der aus den Kupfersalzen freigemachten neuen Diketone.



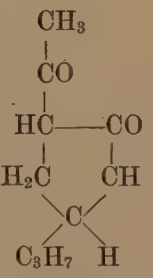
Ketonsäure aus Menthon.



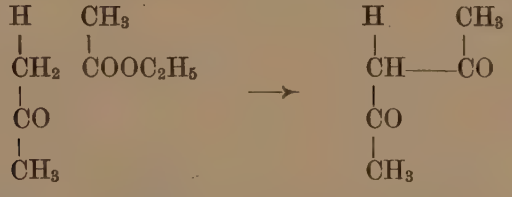
(1) Methyl-(4)iso-butyryl-cyclopentan-(3)on.



Ketonsäure aus Tetrahydrocarvon.



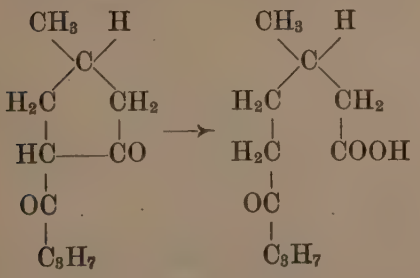
(1) Acetyl-(4)iso-propyl-cyclopentan-(2)on.



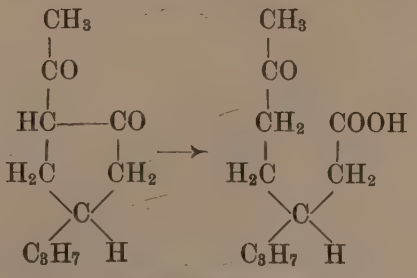
Aceton und Essigäther. Acetylaceton.

Diese Cyclopentane zeigen die charakteristische Eisenreaktion der (1,3)Diketone, wodurch aufs neue die Konstitution der Oximidosäuren, von denen ausgegangen wurde, insbesondere die tertiäre Stellung der Oximidogruppe, bewiesen wird.

So leicht sich die Kohlenstoffkette der beiden Ketonsäuren zu einem Fünfring schliesst, ebenso leicht wird der Ring zur offnen Kette wieder aufgespalten. Kocht man die Diketone mit Kalilauge, so addieren sie die Elemente des Wassers (7. und 16. Abschnitt) und gehen quantitativ in die Ketonsäuren über, aus deren Estern sie dargestellt wurden. Es ist derselbe Vorgang, der auch beim Acetessigester durch starkes Alkali hervorgerufen und Säurespaltung genannt wird.

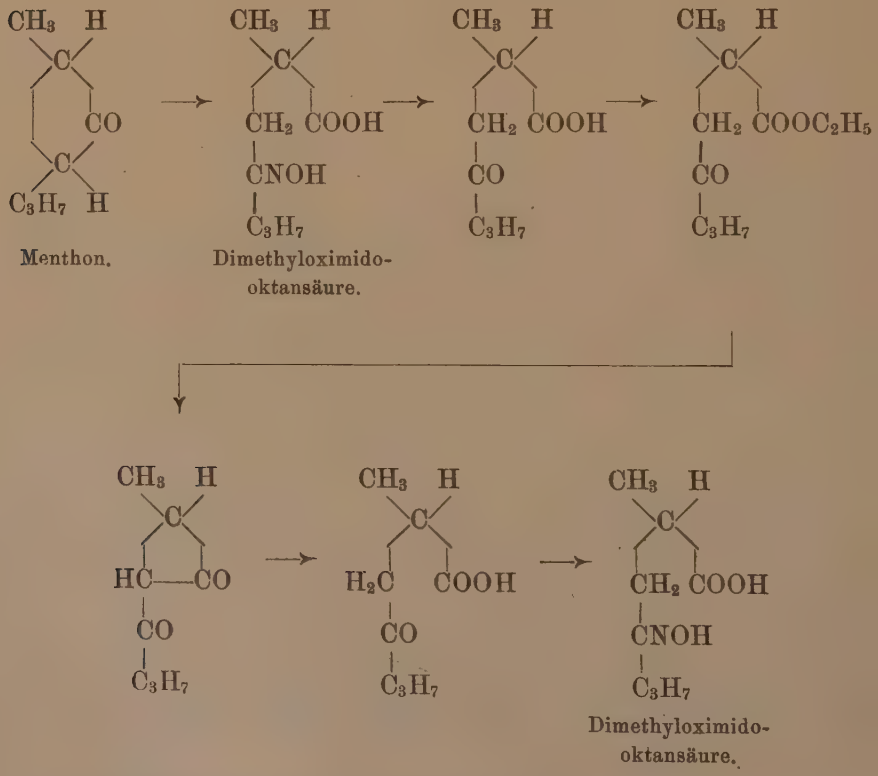


aus Menthon.

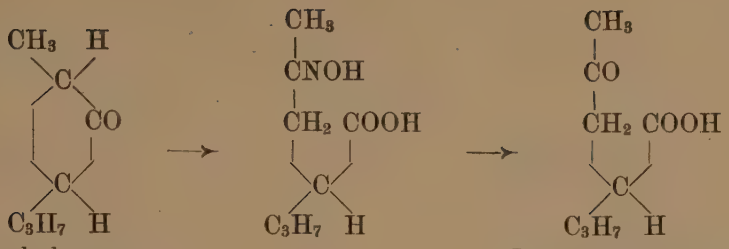


aus Tetrahydrocarvon.

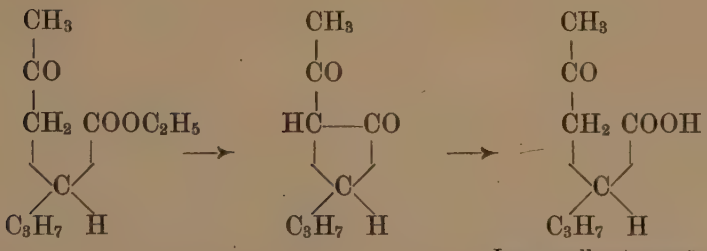
Wie beim Acetessigester dieselben zwei Moleküle Essigsäure wieder frei werden, die als Ester vorher den Acetessigester gebildet hatten, so erscheint hier die ursprüngliche Ketonsäure wieder. Die aus (1)Methyl-(4)isobutyryl-cyclopentan-(3)on (Menthonreihe) wiedergewonnene Ketonsäure verwandelte ich durch Hydroxylamin in die Oximidosäure zurück und fand sie in allen Stücken dem ursprünglichen Ausgangsmaterial gleich. Es ist durch diese Folge von Reaktionen der Sechsring des Menthons zu einer langen Kette aufgesprengt worden, diese wurde zu einem Fünfring geschlossen nnd letzterer zur ursprünglichen Kette wieder aufgespalten, wonach die 10 Kohlenstoffatome des Menthons noch unversehrt mit einander verbunden waren. So ist der erste Übergang der sechsgliedrigen Terpene in fünfgliedrige Ringsysteme bewerkstelligt, deren Vertreter vielleicht noch in der Natur aufgefunden werden.



In der Tetrahydrocarvonreihe wurde die rückgebildete Ketonsäure mit der ursprünglichen identifiziert.

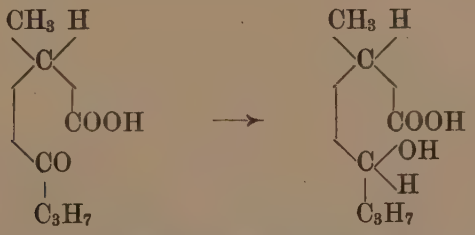


Tetrahydrocarvon. Isopropylheptanonsäure.



Isopropylheptanonsäure.

Interessant musste es sein, die von beiden Ketonsäuren sich ableitenden Oxysäuren kennen zu lernen. Die Reduktion der Ketonsäure aus Menthon hat Mehrländer[1]) mehrfach versucht, jedoch ohne Erfolg; sie gelingt leicht durch Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung (8. Abschnitt), es resultiert eine Oxysäure von der erwarteten Konstitution.

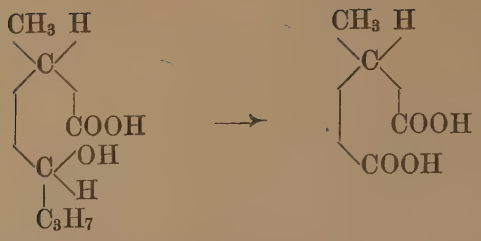


(2,6)Dimethyl-oktan-(3)ol-säure.

Leider misslangen die Versuche, die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, wodurch man zu einer (2,6) Dimethyl-oktansäure gekommen wäre. Ebensowenig liess sich aus der entsprechenden Ketonsäure des Tetrahydrocarvons die (5)Isopropyl-heptan-(2)ol-säure darstellen.

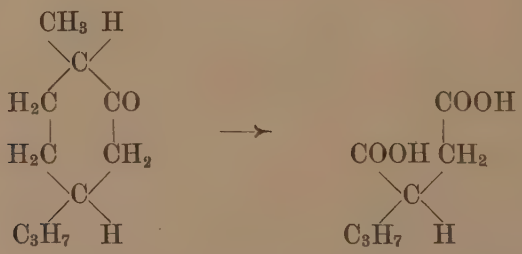
Durch Oxydation geht die (2,6) Dimethyl-oktan-(3)ol-säure in β-Methyladipinsäure über (9. Abschnitt).

1) Inaug.-Diss. Breslau 1887.



Letztere Säure hat Arth 1887 aus Menthol erhalten und β-Pimelinsäure genannt,[1]) Mehrländer hat sie im gleichen Jahre dargestellt.[2]) Walden[3]) schloss im Jahre 1891 aus der elektrischen Leitfähigkeit, dass hier eine β-Methyladipinsäure vorliege und Semmler[4]) bewies dies 1892 auf chemischem Wege. Rupe und Manasse[5]) haben sie dann näher studiert.

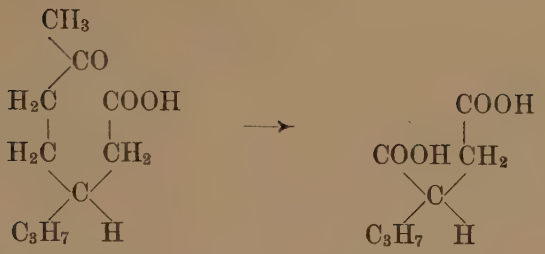
Oben wurde erwähnt, dass ich durch mässige Oxydation des Tetrahydrocarvons zu (5) Isopropyl-heptan-(2) on-säure gelangt bin (21. Abschnitt). Durch stärkere Oxydation hoffte ich β-Isopropyladipinsäure zu erhalten. Indessen stellte sich heraus (22. Abschnitt), dass das Molekül weiter oxydiert wird und das Reaktionsprodukt aus Isopropylbernsteinsäure bestand, deren Bildung bei Betrachtung der Formeln leicht erklärlich wird.



Zum gleichen Ergebnis gelangte ich bei der Oxydation der Ketonsäure aus Tetrahydrocarvon (23. Abschnitt), auch hier entstand Isopropylbernsteinsäure und es glückte mir nicht, durch gelindere Oxydationsmittel die Säure in Isopropyladipinsäure überzuführen.

---

1) Ann. chim. phys. 7, 433.
2) Inaug.-Diss. Breslau 1887.
3) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 493.
4) Ber. 25, 3515.
5) Ber. 27, 1818.

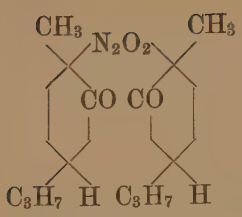


Indessen dürfte es wohl möglich sein, auf diesem Wege zu höheren Homologen zu gelangen. Denn meine Präparate waren spurenweise mit homologen Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt verunreinigt, und überdies wies die elektrische Leitfähigkeit darauf hin, dass diese Verunreinigungen Isopropylglutarsäure oder Isopropyladipinsäure waren.

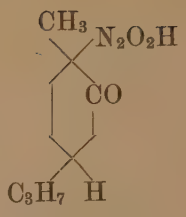
Recht interessante Ergebnisse wurden beim Studium des Bisnitrosotetrahydrocarvons gewonnen. Bisnitrosokörper sind schon lange bekannt, jedoch immer falsch aufgefasst worden. Gelegentlich von Versuchen mit Nitrosocaron[1]) erhielt Baeyer eine Säure mit 2 Atomen Stickstoff im Molekül; wie konnte diese aus einer Nitrosoverbindung entstehen? Die Möglichkeit einer Erklärung ist erst gegeben, wenn man im ursprünglichen Molekül ebenfalls zwei Atome Stickstoff voraussetzt, und dies führt zwingend zur Annahme von Bisnitrosokörpern. Als das Molekulargewicht bestimmt wurde, zeigte sich die Richtigkeit der Vermutung und bald war die Existenz von Bisnitrosoverbindungen für Carvon, Pinen, Menthon und Dihydroeucarvon erwiesen. Die erste Bisnitrosoverbindung haben Behrend und König[2]) im Bisnitrosobenzyl erhalten. Dieser Körper erinnert auffallend an Terpenbisnitrosoverbindungen, insbesondere gibt er analoge Spaltungsprodukte. Dass das Nitrosotetrahydrocarvon als Bisnitrosokörper aufzufassen sei, lag der Analogie mit Menthon nach auf der Hand. Es war zu erwarten, dass es bei der Behandlung mit Salzsäure in eine Bisnitrosylsäure und ein gechlortes Tetrahydrocarvon zerfallen müsste. Die Versuche haben der Erwartung entsprochen, indem nicht nur die Bisnitrosylsäure aufgefunden und isolirt wurde, sondern auch eine Oximidosäure, welche sich mit der aus Tetrahydrocarvon, Amylnitrit und Salzsäure hergestellten (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure (10. Abschnitt) identisch erwies. Es treten also folgende Vorgänge zugleich ein:

---

1) Ber. 28, 639.
2) Ann. 263, 217.

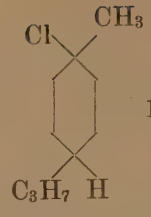


Bisnitrosotetrahydrocarvon.



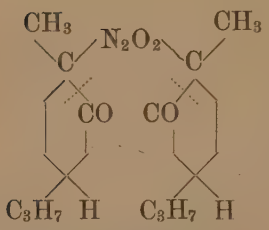
Bisnitrosyläure.

und

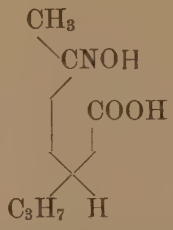


(1)Chlor-tetrahydrocarvon.

18. Abschnitt.



Bisnitrosotetrahydrocarvon.



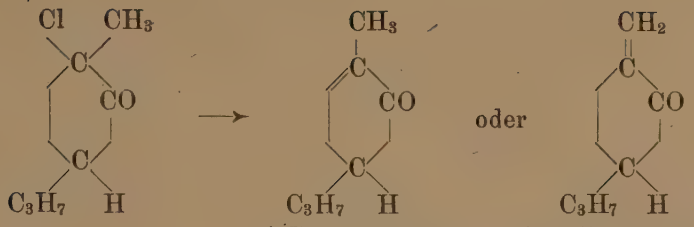
und

2 Moleküle Isopropyloximidooktansäure.

19. Abschnitt.

Der Beweis einer Spaltung in diesem letzteren Sinne ist äusserst wichtig zur Ortsbestimmung der Nitrosogruppe. Dass das Spaltungsprodukt, die Oximidosäure die Isonitrosogruppe am tertiären Kohlenstoffatom trägt, ist sicher. Es folgt nicht allein aus ihrer Bildung aus (5)Isopropyl-heptan-(2)on-säure (13. Abschnitt), die ihrer Entstehung nach — durch Oxydation von Tetrahydrocarvon (21. Abschnitt) — sicher gestellt ist, ferner durch ihre Kondensierbarkeit zu einem Fünfring (15. Abschnitt), sondern auch aus ihrer Bildung aus Tetrahydrocarvon, Amylnitrit und Salzsäure. Da es möglich war, Bisnitrosotetrahydrocarvon in diese Oximidosäure überzuführen, muss die, in dieser Oximidosäure nachgewiesene tertiäre Stellung des Stickstoffatoms auch für Bisnitrosotetrahydrocarvon gelten. Diese Reaktion (19. Abschnitt) lässt es möglich erscheinen, dass bei der Behandlung des Tetrahydrocarvons mit Salzsäure und Amylnitrit (10. Abschnitt) allemal zuerst der Bisnitrosokörper entsteht, und dieser erst durch Spaltung mit Wasser in Oximidosäure zerfällt.

Das oben erwähnte chlorhaltige Spaltungsprodukt wurde durch Abspaltung von Chlorwasserstoff (20. Abschnitt) in ein ungesättigtes Keton verwandelt, das noch nicht bekannt ist und dessen Konstitution einer von folgenden zwei Formeln entsprechen muss:



Δ6Terpen-(2)on. Δ(1,7)Terpen-(2)on.

Es ist nicht identisch mit Carvotanaceton, wie folgende Zusammenstellung der Eigenschaften beweist:

	Siedepunkt	Geruch	Oxim	Semikarbazon
Carvotanaceton[1])	228°	Von dem des Carvons nicht zu unterscheiden	Schmelzpunkt 51—52°	Schmelzpunkt 177—179°[3])
Neues Terpenon	239—241°[2])	Sehr schwach kümmelähnlich	flüssig	Schmelzpunkt 222—223°

Die Semikarbazidverbindung enthält sonderbarerweise die Elemente des Wassers einmal mehr als zu erwarten ist, ohne beim Erhitzen Krystallwasser zu verlieren. Sie gleicht hierin dem Pulegonoxim (Ann. 262, 6).

1) Semmler, Ber. 27, 895.
2) Korrigiert auf Benzoesäureäthylester = 211,2.
3) Ber. 27, 1923.

Experimenteller Teil.

A. Abkömmlinge von Menthon.

1. (2,6)Dimethyl(3)oximido-oktansäure.

$$CH_3.\underset{|}{CH}.\overset{NOH}{\overset{\|}{C}}.CH_2.CH_2.\underset{|}{CH}.CH_2.COOH.$$

Bei der Behandlung des Menthons mit Amylnitrit und Salzsäure nach dem von Baeyer und Manasse angegebenen Verfahren[1]) entsteht eine Oximidocarbonsäure, welche dieselben als identisch mit der „Menthoximsäure" Mehrländer's[2]) angeben. Durch Lösen in absolutem Alkohol und Zusetzen von Wasser lässt sich die Säure leicht reinigen und krystallisiert dann in weichen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 103° (Mehrländer: 96,5°, Baeyer und Manasse: 98,5°). Das Silbersalz, aus der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat gefällt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol.

0,2397 g Silbersalz gaben beim Glühen 0,0840 g Silber.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2Ag.NOH$:	Gefunden:
Ag 35,03	35,04 %

2. (2,6)Dimethyl-oktan(3)on-säure.

$$CH_3.\underset{|}{CH}.CO.CH_2.CH_2.\underset{|}{CH}.CH_2.COOH.$$

50 g Oximidocarbonsäure (1. Abschnitt) werden 10 Minuten lang mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht und die entstandene Ketonsäure nach dem Erkalten durch Ausäthern isoliert. Sie destilliert bei 186—187° unter 20 mm Druck als gelbe, ölige Flüssigkeit (Mehrländer[2]) 292° bei gewöhnlichem Druck; Wagner[3])

1) Ber. 27, 1914.

2) Inaugural-Dissertation: Beiträge zur Kenntnis des Menthols, Breslau 1887.

3) Ber. 27, 1643.

288—290° bei gewöhnlichem Druck und 182—185° bei 19 mm; Arth[1]) 280° bei gewöhnlichem Druck und 173—175° bei 15 mm. Diese Säure ist, wie Baeyer und Manasse angeben,[2]) identisch mit der „Oxymenthylsäure" Arth's,[3]) welche Mehrländer durch Oxydation des Menthols mit Chromsäure und Wagner aus Menthen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten hat.

Das Silbersalz lässt sich aus Alkohol 1:1 unter teilweiser Zersetzung umkrystallisieren.

I. 0,2996 g Substanz gaben 0,1463 g Chlorsilber nach Carius.
II. 0,2122 g Substanz gaben 0,0776 g Silber } beim Glühen.
III. 0,2548 g Substanz gaben 0,0936 g Silber }

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3Ag$:	Gefunden:		
	I	II	III
Ag 36,82	36,76	36,57	36,74%

3. Semikarbazidverbindung der (2,6)Dimethyl-oktan(3)on-säure.

Lässt man salzsaures Semikarbazid auf die Ketonsäure einwirken nach der von Baeyer[4]) gegebenen Vorschrift, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung der Semikarbazidverbindung, welche sich über Nacht vermehrt. Aus warmem Alkohol durch Ausspritzen mit Wasser gereinigt, stellt sie kurze, wohlausgebildete Prismen dar, die bei 152° schmelzen.

0,2439 g Substanz gaben 0,4868 g Kohlensäure und 0,1952 g Wasser.

0,4458 g Substanz gaben 69,4 ccm Stickstoff bei $10^3/_4$° und 702 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_3N_3$:	Gefunden:
C 54,26	54,44%
H 8,70	8,96
N 17,31	17,14

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Ligroïn, Benzol, merklich löslich in Alhohol, Äther, durch Kochen mit Natronlauge wird sie

1) Ann. chim. phys. 1886, VII 449.
2) Ber. 27, 1914.
3) Ann. chim. phys. 1886, VII 436.
4) Ber. 27, 1918.

unter Entweichen von Ammoniak in Ketonsäure und Zersetzungsprodukte des Semikarbazids gespalten.

4. Aethylester der (2,6)Dimethyl-oktan(3)on-säure.

Der auf die gewöhnliche Weise dargestellte Ester siedet von 153—155° bei 25 mm Druck als nahezu farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Arth[1]) fand den Siedepunkt 145° bei 15 mm Druck.

0,1887 g Substanz gaben 0,4634 g Kohlensäure und 0,1801 g Wasser.

Berechnet für: $C_{12}H_{22}O_3$:	Gefunden:
C 67,24	66,99 %
H 10,35	10,68

5. (l)Methyl-(4)isobutyryl-cyclopentan-(3)on.

Wenn man eine kleine Menge des soeben beschriebenen Esters im Reagensglas mit feingeschnittenem Natrium versetzt, so erwärmt er sich unter Wasserstoffentwicklung und binnen kurzem ist alles zu einem Brei weisser Krystalle erstarrt, dem Natriumsalz des neuen Diketons. Um dieses Erstarren der Reaktionsmasse zu verhüten setzte ich Xylol zu und verfuhr bei der Darstellung grösserer Mengen folgendermassen: 32 g Ester werden mit 4 g feingeschnittenem Natrium in einem Erlenmeyerkolben zusammengebracht und — wenn die Wasserstoffentwicklung begonnen — 22 g Xylol zugefügt. Ein aufgesetzter Luftkühler lässt das abdestillierende Xylol zurückfliessen; durch Kühlung von aussen ist Sorge zu tragen, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Dreistündiges Erhitzen im Ölbad auf 120—130° vollendet den Prozess; nach dieser Zeit sind nur geringe Mengen Natrium ungelöst geblieben. Man gibt Wasser zu, wodurch sich der grösste Teil des braunen Reaktionsgemisches sowie etwa ausgeschiedene Krystalle lösen, äthert die alkalische Flüssigkeit zur Entfernung des Xylols und unveränderten Esters einigemal aus, setzt mit verdünnter Schwefelsäure das Diketon in Freiheit und fällt es mit Kupferacetatlösung als Kupfersalz. Dies krystallisiert aus Sprit in Form seideglänzender, hellgrüner Nädelchen, welche bei 120° getrocknet und analysiert wurden.

0,3137 g Substanz gaben 0,6915 g Kohlensäure und 0,2179 g Wasser.

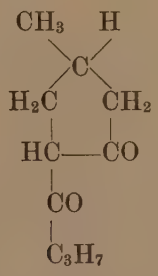
0,2183 g Substanz gaben 0,0428 g Kupferoxyd.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4Cu$:	Gefunden:
C 60,35	60,13 %
H 7,61	7,77
Cu 15,95	15,66

1) Ann. chim. phys. 1886. VII, 451.

Das Kupfersalz sublimiert zum Teil unzersetzt — am schönsten im Vakuum — zu konzentrisch gruppierten Prismen. Zur Kupferbestimmung wurde das Salz mit konz. Salpetersäure langsam eingedunstet und dann im Sauerstoffstrom verglüht. Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in warmem Äthyl- und Methylalkohol und Aceton, daraus durch Wasser fallend; es krystallisiert aus Ligroïn in glänzenden Nadeln. Ich erhielt aus 32 g Ester 20 g Kupfersalz.

Zur Isolirung des Diketons schüttelt man das Kupfersalz im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure und Äther bis es gelöst ist, wobei ein geringer Alkoholzusatz das Benetztwerden der Krystalle beschleunigt. Der Äther wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, abdestilliert und das zurückbleibende Öl wiederholt im Vakuum fraktioniert. Es siedet unter 25 mm Quecksilberdruck bei 115—116°. Ausbeute: 9,5 g aus 20 g Kupfersalz.

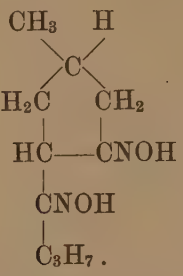


0,2626 g Substanz gaben 0,6849 g Kohlensäure und 0,2279 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	71,38	71,15 %
H	9,59	9,71

Das Diketon ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von süsslichem Geruch, welche auf dem Wasser schwimmt und nicht damit mischbar ist. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchloridlösung auch in starker Verdünnung eine prächtige Rotfärbung, die zum Teil von Äther aufgenommen wird. Es ist leicht löslich in Natronlauge und organischen Lösungsmitteln. Beim Stehen an der Luft färbt es sich allmählich gelb; dunstet man es im Vakuum mit Ammoniak ein, so bildet sich das Ammonsalz: zerfliessliche Nadeln. Seine Verbindung mit Bisulfit krystallisiert in langen farblosen Nadeln mit gutausgebildeten Endflächen.

6. Dioxim des (l)Methyl-(4)isobutyryl-cyclopentan-(3)ons.



4,2 g Diketon (5. Abschnitt) werden mit 5,3 g salzsaurem Hydroxylamin (dem $1^1/_2$fachen der Theorie) und soviel Soda versetzt, dass die Flüssigkeit neutral reagirt, 25 g Wasser und 20 g Sprit zugegeben und 2 Tage stehen lassen. Hierauf verjagt man den Alkohol und isolirt das gebildete Dioxim. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es auf Wasserzusatz in büschelförmig vereinigten dünnen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 144°. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,2097 g Substanz gaben 0,4633 g Kohlensäure und 0,1754 g Wasser.

0,3250 g Substanz gaben 42,9 ccm Stickstoff bei 719 mm und $18^1/_2{}^0$.

Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2O_2$:		Gefunden:
C	60,54	60,27 %
H	9,15	9,36
N	14,17	14,37

Das Dioxim ist löslich in Alkalien und Säuren. Es krystallisiert aus Ligroin, ebenso aus Wasser in haarfeinen Nadeln, löst sich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Äther. Beim Kochen mit Schwefelsäure spaltet sich Hydroxylamin ab, was durch die Rotfärbung Fehling'scher Lösung, sowie die Schwärzung ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen wurde.

7. Aufspaltung des Diketons zur (2,6)Dimethyl-oktan(3)on-säure.

4 g Diketon (5. Abschnitt) werden mit 16 g 50procentiger Kalilauge (dem sechsfachen der Theorie) und 50 g Wasser $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Flüssigkeit bleibt klar und Äther nimmt aus der alkalischen Lösung nur geringe Verunreinigungen auf. Säuert man aber an, so lässt sich durch Äther die entstandene Ketonsäure in einer Menge von 3,3 g isolieren als hellgelbes, schweres Öl, dessen Silbersalz aus Wasser unter teilweiser Zersetzung in Form glänzender Blättchen auskrystallisiert.

0,2072 g Substanz gaben beim Glühen 0,0760 g Silber.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3Ag$:	Gefunden:
Ag 36,82	36,68 %

Ein Teil der Ketonsäure wurde in die Semikarbazidverbindung übergeführt und diese zeigte den richtigen Schmelzpunkt 153°. Durch Behandeln mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht die (2,6)Dimethyl-(3)oximido-oktansäure, von der ursprünglich ausgegangen war, wieder: die gebildete Oximidosäure krystallisiert in den charakteristischen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 103°, welche beim Kochen mit Schwefelsäure sofort unter Trübung Hydroxylamin abgeben — nachgewiesen mit Fehling'scher und ammoniakalischer Silberlösung — auch stimmt die Analyse auf die Formel $C_{10}H_{18}O_2 . NOH$.

0,5885 g Substanz gaben 39,4 ccm Stickstoff bei 718 mm und 17°.

0,3282 g Substanz gaben 0,7147 g Kohlensäure und 0,2812 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2NOH$:	Gefunden:
C 59,65	59,40 %
H 9,52	9,59
N 6,98	7,33

8. (2,6)Dimethyl-oktan(3)ol-säure.

In einem geräumigen Kolben befinden sich 80 g feingeschnittenes Natrium. Durch den aufgesetzten Kühler lässt man eine heisse Lösung von 47 g (2,6)Dimethyl-oktan(3)on-säure in 600 g absolutem Alkohol auf einmal zufliessen und erhält durch eine untergestellte Flamme die Flüssigkeit in starkem Sieden. Wenn das Natrium gelöst ist, wird Wasser zugesetzt, der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert und die entstandene Oxysäure nach dem Ansäuern durch Äther isoliert. Sie ist ein dicker, hellgelber Syrup, viel dickflüssiger wie die Ketonsäure. Ihr Ammonsalz liefert in wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt ein Silbersalz, welches sich unter geringer Zersetzung aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisieren lässt und dann prächtige glänzende Blättchen bildet.

0,4217 g Substanz gaben beim Glühen 0,1537 g Silber.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O_3Ag$:	$C_{10}H_{17}O_3Ag$:	Gefunden:
Ag 36,61	36,82	36,45 %

Beim Destillieren im Vakuum spaltet die Oxysäure Wasser ab. Die Hauptfraktion von 155—165° bei 25 mm Druck ist eine farblose Flüssigkeit, die sich in Sodalösung auch bei stundenlangem Schütteln

nicht löst, ebenso von Natronlauge in der Kälte kaum angegriffen wird, dagegen beim Erwärmen sofort in Lösung geht. Sie ist gegen Permanganat 1/4 Minute beständig. Die Analyse stimmt annähernd auf die Formel: Oxysäure weniger Wasser; demnach dürfte das ε-Lakton der (2,6)Dimethyl-oktan(3)ol-säure in nicht ganz reinem Zustand vorliegen.

0,2544 g Substanz gaben 0,6432 g Kohlensäure und 0,2458 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$ (Säure):	für $C_{10}H_{18}O_2$ (Lakton):	Gefunden:
C 63,8	70,6	69,0 %
H 10,5	10,6	10,8

Ich versuchte von der Oxysäure aus durch Ersatz des Hydroxyls durch Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer ungesättigten Säure zu gelangen, erhielt jedoch keine isolierbaren Produkte. Ebenso gelang weder die Reduktion der gebromten Säure mit Eisessig und Zinkstaub, noch die der Oxysäure mit Jodwasserstoff. Statt der erwarteten, voraussichtlich krystallisierbaren (2,6)Dimethyl-oktansäure bildeten sich Kohlenwasserstoffe, die sich durch ihre bläuliche Fluoreszens, ihren Geruch und ihre Leichtbeweglichkeit dem Petroleum näherten. Während somit die Versuche zur Reduktion der Oxysäure ergebnislos verliefen, führte die Oxydation derselben zum gewünschten Ziele (9. Abschnitt).

9. β-Methyladipinsäure.

$$COOH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.COOH.$$

15 g (2,6)Dimethyl-oktan(3)ol-säure werden mit Permanganatlösung auf dem Wasserbad erwärmt, bis die violette Farbe stehen bleibt, — bei meinem Versuch waren hiezu 87 g Kaliumpermanganat erforderlich —, die vom Braunstein abfiltrierte Mutterlauge eingedampft und nach dem Ansäuern wiederholt ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein nach Essigsäure riechendes Öl, welches alsbald erstarrte und 3 g Krystalle lieferte, die durch ihren Schmelzpunkt 75—80° auf β-Methyladipinsäure hinwiesen. Zweimal in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt, bildete die Säure feine Nadeln vom Schmelzpunkt 89° und der prozentigen Zusammensetzung der Methyladipinsäure. Den Schmelzpunkt dieser Säure geben Manasse und Rupe[1]) bei 89° an, Freundler[2]) fand 91—92°, Walden[3]) 86—87,5°.

0,2148 g Substanz gaben 0,4123 g Kolensäure und 0,1460 g Wasser.

1) Ber. 27, 1818.
2) Bull. chim. phys. 1895, 1, 7.
3) Zeitschr. f. Phys. Chem. 8, 491.

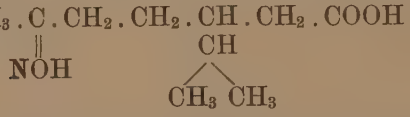
Berechnet für $C_7H_{12}O_4$:	Gefunden:
C 52,47	52,36 %
H 7,56	7,61

Durch Eindunstenlassen mit überschüssigem Ammoniak im Vakuum erhält man das schön krystallisierende Ammonsalz, welches Freundler erwähnt[1]; die Lösung des Ammonsalzes mit Kupferacetatlösung gibt schöne, blaugrüne, konzentrisch gruppierte Nadeln, wie sie von Manasse und Rupe[2]) beobachtet wurden, welche die β-Methyladipinsäure durch Oxydation des Menthons erhielten.

1) Bull. chim. phys. 1895. 1, 7.
2) Ber. 27, 1820.

B. Abkömmlinge von Tetrahydrocarvon.

10. (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure.



Wie aus Menthon die (2,6)Dimethyl-(3)oximido-oktansäure entsteht (1. Abschnitt), war aus Tetrahydrocarvon durch dieselbe Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure die Bildung einer (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure zu erwarten. Dementsprechend wurden mit Tetrahydrocarvon Versuche angestellt, in ähnlicher Weise eine Oximidosäure daraus herzustellen, welche anfänglich infolge der geringen Krystallisationsfähigkeit der neuen Säure misslangen, nach mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen aber zum Ziele führten. Es musste in kleinen Mengen gearbeitet werden, weil in grösseren Portionen die Ausbeuten sich auffallend verschlechtern. Die vorteilhafteste Methode, die (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure aus Tetrahydrocarvon direkt zu erhalten, ist folgende (eine indirekte wird im 13. Abschnitt beschrieben):

5 g Tetrahydrocarvon werden mit 3,8 g Amylnitrit (1 Molekül) gemischt, auf 0° abgekühlt und unter stetem Rühren bei Eiskühlung innerhalb 8 Stunden 2 g konz. Salzsäure tropfenweise zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich braun, dann grün, zuletzt blau; gegen Ende der Operation tritt eine schwache Gasentwicklung ein unter gleichzeitiger Abscheidung weisser Krystalle von Bisnitrosotetrahydrocarvon — 0,2 g — (vergl. den 17. Abschnitt). Über Nacht bleibt das Gemisch in der Kälte stehen. Andern Tags werden die Krystalle abfiltriert, das

Filtrat mit verdünnter Natronlauge mehrmals ausgeschüttelt und die alkalische Lösung durch Ausäthern gereinigt. Die durch vorsichtiges Ansäuern und Ausäthern isolierte Oximidosäure wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und von dem ungelöst bleibenden Öl abfiltriert. Ein entsprechender Zusatz von Natronlauge setzt aus der klaren schwefelsauren Lösung die Oximidosäure wieder in Freiheit, man schüttelt mit Äther aus und erhält die Säure nach dem Verdunsten des Äthers als gelbliches Öl, welches alsbald zu krystallisieren beginnt. Indem ich auf diese Weise 35 g Tetrahydrocarvon verarbeitete, erhielt ich nach 14tägigem Stehenlassen in der Winterkälte 1,3 g krystallisierte (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure. Da beim Umkrystallisieren ein grosser Teil verloren geht, wurden die Krystalle dadurch von anhaftender Schmiere befreit, dass ich sie auf Thonplatten in einem mit Alkoholdampf gefüllten Exsikator verweilen liess.

0,3824 g Substanz gaben 0,8414 g Kohlensäure und 0,3346 g Wasser.
0,2884 g Substanz gaben 17,2 ccm Stickstoff bei 705 mm und $8^2/_3{}^0$.

Berechnet für $C_{10}H_{19}NO_3$:		Gefunden:
C	59,65	60,02 %
H	9,52	9,79
N	6,98	6,66

Die Säure lässt sich aus Aceton oder Alkohol durch Wasserzusatz umkrystallisieren und schmilzt dann bei 74—77°. Sie ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und warmem Ligroïn, ferner in Alkalien und in Säuren. Kocht man die Lösung in Schwefelsäure, so spaltet sich Hydroxylamin ab und unter Trübung fällt die entsprechende Ketonsäure nieder (vgl. den folg. Abschnitt).

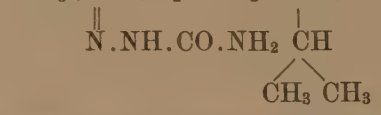
II. (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure.

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(CH(CH_3)_2).CH_2.COOH$$

50 g Tetrahydrocarvon werden mit 40 g Amylnitrit (Theorie = 38 g) gemischt und bei stetem Rühren unter Eiskühlung innerhalb eines Tages 30 g konz. Salzsäure zulaufen lassen. Die Flüssigkeit färbt sich braun, dann grün und blau, allmählich scheiden sich unter schwacher Gasentwicklung Krystalle ab von Bisnitrosotetrahydrocarvon (2 g). Andern Tags wird die Oximidosäure durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge, Ansäuern und Extrahieren mit Äther isoliert, (24 g) mit der zwölffachen Menge verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden

gekocht und die gebildete Ketonsäure isoliert (20 g). Dieselbe ist noch keineswegs rein, enthält vor allem noch Stickstoff, sie stellt einen braunen dicken Syrup dar. Zur Reinigung wird sie in die Semikarbazidverbindung übergeführt und diese gespalten.

20 g rohe Ketonsäure werden mit 16 g salzs. Semikarbazid ($1^1/_3$ Molekül) und der berechneten Menge alkoholischer Kaliumacetatlösung 2 Tage stehen gelassen, dann von den gebildeten Krystallen abfiltriert (15 g). Aus der Mutterlauge fällt auf Wasserzusatz noch wenig eines langsam erstarrenden Öles. Nach mehrmaligem Auskrystallisierenlassen der Verbindung aus heissem Alkohol unter Wasserzusatz erhält man die Krystalle rein weiss und von rundlicher Form. Sie schmelzen bei 152—153° und stimmen auf die Formel



0,1889 g Substanz gaben 0,3773 g Kohlensäure und 0,1510 g Wasser.
0,3030 g Substanz gaben 47,5 ccm Stickstoff bei 12° und 702 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_3N_3$:		Gefunden:
C	54,26	54,48 %
H	8,70	8,74
N	17,31	17,17

Die Semikarbazidverbindung ist unlöslich in Wasser, merklich löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in Benzol nnd Ligroïn. Um daraus die Säure frei zu machen, versuchte ich mit Schwefelsäure zu spalten. Die Spaltung gelingt, jedoch tritt auch bei Anwendung stark verdünnter Säure teilweise Verschmierung ein, so dass die Ketonsäure braun und schmierig wird. Sehr glatt vollzieht sich dagegen die Spaltung bei Anwendung von Kalilauge. In einem besonders zu diesem Zweck gebauten mit Rückflusskühler versehenen eisernen Topf wurden Portionen bis zu 18 g Semikarbazon mit der 15fachen Menge 20prozentiger Kalilauge 2 bis 3 Stunden lang gekocht, wobei Ströme von Ammoniak entwichen. Die durch Ansäuern und Ausäthern isolierte Ketonsäure begann, wenn die Semikarbazidverbindung vollkommen rein gewesen, sofort auszukrystallisieren. Die Spaltung geht quantitativ: aus 18 g Semikarbazidverbindung werden 14 g Ketonsäure erhalten. Zur Analyse wurde eine grössere Menge der reinen Sustanz im Vakuum fraktioniert.

I. 0,1756 g Substanz gaben 0,4130 g Kohlensäure und 0,1558 g Wasser.

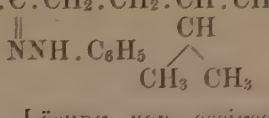
II. 0,3206 g Substanz gaben 0,7582 g Kohlensäure und 0,2807 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$:	Gefunden:	
C 64,47	64,16	64,51 %
H 9,75	9,88	9,80

Die (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure bildet weisse zugespitzte Krystalle vom Schmelzpunkt 40° und dem Siedepunkt 192° bei 20 mm Quecksilberdruck. In viel heissem Wasser gelöst, fällt sie beim Erkalten als langsam erstarrendes Öl nieder. Mit Wasserdampf ist sie auch aus konzentrierter Kochsalzlösung nur spurenweise flüchtig. Um zu prüfen, ob diese Ketonsäure bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Tetrahydrocarvon direkt mitentsteht, versuchte ich, ob aus einem Teil der rohen Oximidosäure (24 g) vermittelst Semikarbazid Ketonsäure zu isolieren sei. Thatsächlich erhielt ich eine geringe Menge eines bei 139° schmelzenden Semikarbazons, welches, abgesehen von geringen Verunreinigungen, mit dem bei 152° schmelzenden Semikarbazon der (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure identisch sein dürfte. Die gleichzeitige Entstehung von Ketonsäure im ersten Reaktionsgemisch ist vielleicht ein Grund für die schlechte Ausbeute von krystallisierter Oximidosäure: 1,3 g aus 35 g Tetrahydrocarvon (10. Abschnitt).

Versuche, die Ketonsäure durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung in eine Oxysäure überzuführen, ergaben keine einheitlichen Produkte. Wahrscheinlich verträgt die entstandene Oxysäure nicht das Erwärmen mit alkoholischem Kali.

12. Penylhydrazon der (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure.



Lässt man eine Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin auf (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure in verdünnt alkoholischer Lösung einwirken, so fällt nach längerem Stehen die erwartete Phenylhydrazinverbindung nieder. Man reinigt sie durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser und erhält gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 102°.

0,2170 g Substanz gaben 0,5519 g Kohlensäure und 0,1765 g Wasser.
0,3125 g Substanz gaben 28,4 ccm Stickstoff bei $12^2/_3{}^0$ und 217 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden:
C 69,50	69,38 %
H 8,76	9,10
N 10,16	10,16

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich dunkelgelb und verschmiert.

13. (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure und Hydroxylamin.

3 g krystallisierte (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure werden mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin ($2^1/_3$ Molekül), 8 g doppelkohlensaurem Natron, 20 g Sprit und ebensoviel Wasser einige Tage stehen lassen, dann der Sprit abdestilliert und das gebildete Oxim durch Ausäthern isoliert. Es erstarrt zu einem festen Krystallkuchen, der sich durch Ausspritzen mit Wasser aus absolutem Alkohol reinigen lässt. Die so gebildeten rundlichen Krystalle schmelzen bei 75—78°, lösen sich in Säuren und Alkalien und spalten beim Kochen mit Schwefelsäure Hydroxylamin ab, welches mit Fehling'scher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen werden kann. Aus der Analyse geht die Identität dieses Oxims mit der aus Tetrahydrocarvon direkt gewonnenen (10. Abschnitt) (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure hervor.

I. 0,2534 g Substanz gaben 0,5545 g Kohlensäure und 0,2186 g Wasser.
II. 0,3718 g Substanz gaben 0,8118 g Kohlensäure.
0,4231 g Substanz gaben 26,7 ccm Stickstoff bei 9° und 707 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{19}NO_3$:	Gefunden:	
C 59,65	59,48 %	59,56 %
H 9,52	9,62	
N 6,98	7,05	

14. Äthylester der (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure.

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(CH(CH_3)_2).CH_2.COOC_2H_5$$

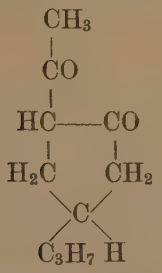
Die Ketonsäure wurde auf die gebräuchliche Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung verestert und

nach dem Reinigen und Trocknen fraktioniert. Er siedet bei 12 mm Quecksilberdruck bei 143—146° als farblose Flüssigkeit von süsslichem Geruch.

0,2946 g Substanz gaben 0,7265 g Kohlensäure und 0,2758 g Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_3$:	Gefunden:
C 67,25	67,27 %
H 10,35	10,48

15. (l)Acetyl-(4)isopropyl-cyclopentan-(2)on.



13 g des soeben beschriebenen Esters werden mit 1,6 g feingeschnittenem Natrium (= $1^1/_6$ Molekül) versetzt und, wenn die Wasserstoffentwicklung begonnen, 8 g Xylol zugefügt, um das Festwerden der Reaktionsmasse zu verhüten. Das Gemisch erwärmt sich stark, daher muss das Verdampfen des Xylols durch einen aufgesetzten Luftkühler verhindert werden; zur Vollendung der Reaktion erwärmt man 3 Stunden im Ölbad auf 130°. Der entstandene braune Syrup wird nun mit Wasser verdünnt, das Xylol und der unveränderte Ester durch Ausäthern entfernt und das gebildete Diketon nach dem Ansäuern mit Kupferacetatlösung als Kupfersalz niedergeschlagen (10 g). Dieses krystallisiert aus Alkohol in hellgrünen, verfilzten Nädelchen.

0,1795 g Substanz gaben 0,3958 g Kohlensäure und 0,1273 g Wasser.
0,2060 g Substanz gaben 0,0407 g Kupferoxyd.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4Cu$:	Gefunden:
C 60,35	60,15 %
H 7,61	7,94
Cu 15,95	15,78

Zur Kupferbestimmung wurde die Substanz mit Salpetersäure abgeraucht und im Sauerstoffstrom geglüht. Das Kupfersalz ist löslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform, desgleichen in Aceton und Methylalkohol; auf Wasserzusatz fällt es, grünliche Flocken bildend, nieder.

Schüttelt man es mit verdünnter Schwefelsäure und Äther bis die Krystalle verschwunden sind, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers das freie Diketon als gelbliches Öl, welches beim Fraktionieren farblos wird. Es ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von süsslichem Geruch und siedet bei 25 mm Druck von 130—132°.

0,3598 g Substanz gaben 0,9374 g Kohlensäure und 0,3161 g Wasser.

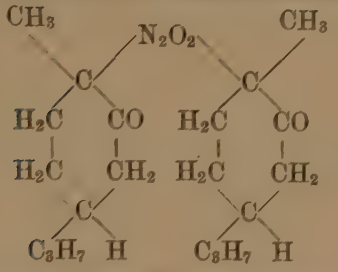
Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C 71,38	71,07 %
H 9,59	9,83

Das Acetylisopropylcyclopentanon ist mit Wasser nicht mischbar, aber leicht löslich in verdünnter Natronlauge und in organischen Lösungsmitteln. Als (1,3)Diketon gibt es in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung, welche von Äther aufgenommen wird. Seine Bisulfitverbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, die an den Enden häufig zugespitzt sind und zu zentrisch angeordneten Aggregaten verwachsen. Mit Hydroxylamin in neutraler Lösung bildet sich ein Dioxim vom Schmelzpunkt 165°, welches aus Alkohol auf Wasserzusatz in glänzenden linsenförmigen Krystallen anschiesst, die sich bisweilen zu regelmässigen Sternen vereinigen.

16. Aufspaltung des (1)Acetyl-(4)isopropyl-cyclopentan-(2)ons zur (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure.

Kocht man das (1)Acetyl-(4)isopropyl-cyclopentan-(2)on (15. Abschnitt) eine Stunde mit verdünnter Kalilauge, so verschwindet die Eisenreaktion. Säuert man an und extrahiert mit Äther, so hinterbleibt nach dem Verdampfen desselben ein gelbliches Öl, welches allmählich krystallisiert. Die bald rundlichen, bald rhombische Täfelchen bildenden Krystalle schmelzen bei 40° und geben mit Semikarbazid ein bei 140—142° schmelzendes Semikarbazon. Obgleich die Semikarbazidverbindung der (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure in reinem Zustande bei 152—153° schmilzt, konnte kein Zweifel darüber herrschen, dass hier derselbe Körper — leider in zu geringer, eine weitere Reinigung nicht mehr zulassender Menge — vorlag, wie das gleiche auch aus dem Schmelzpunkt 40° der Säure selbst hervorgeht. Sowohl hier wie beim (1)Methyl-(4)isobutyryl-cyclopentan(3)on aus Menthon (7. Abschnitt) tritt also durch Kochen mit Kalilauge eine Hydrolyse ein, wie sie beim Acetessigester als Säurespaltung bekannt ist.

17. Bisnitrosotetrahydrocarvon.



Als nach Abschluss obiger Untersuchungen das Bisnitrosotetrahydrocarvon näher studiert werden sollte, galt es, ein ergiebiges Verfahren zu seiner Darstellung zu finden. Bei der Gewinnung von (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure (10. Abschnitt) und der (5)Isopropyl-heptan-(2)on-säure (11. Abschnitt) war es in einer Menge von 4 % des angewandten Tetrahydrocarvons aufgetreten. Es lag nahe, statt Amylnitrit und Salzsäure: Äthylnitrit und Acetylchlorid anzuwenden, wie es Baeyer mit Erfolg beim Menthon und Carvon versucht hatte[1]), um das Wasser, welches sprengend wirken könnte, nach Möglichkeit auszuschliessen. In der That liess sich auf diese Weise die Ausbeute auf 18 % steigern.

50 g Tetrahydrocarvon werden mit 33 g Äthylnitrit ($1^1/_2$ Molekülen) gemischt und dazu innerhalb 6 Stunden 4 g Acetylchlorid unter Eiskühlung bei ständigem Rühren zutropfen lassen. Die Flüssigkeit färbt sich nach einander braun, grün und blau und unter geringer Gasentwicklung fällt die Bisnitrosoverbindung allmählich aus. Andern Tags gibt man auf die gleiche Weise noch 21 g Äthylnitrit (1 Molekül) und 3 g Acetylchlorid zu, lässt über Nacht in der Kälte stehen und filtriert am dritten Tag den Niederschlag ab. Aus der dickflüssigen Mutterlauge lassen sich grosse Mengen der im 11. Abschnitt beschriebenen Ketonsäure gewinnen. Das Bisnitrosotetrahydrocarvon (9 g) wird mit Methylalkohol gewaschen und ist dann nahezu rein. Aus Chloroformlösung mit Methylalkohol gefällt, bildet es weisse rhombische Täfelchen von starkem Glanze und dicke Säulen mit gutausgebildeten Endflächen.

0,2600 g Substanz gaben 0,6405 g Kohlensäure und 0,2305 g Wasser.

0,2668 g Substanz gaben 14,4 ccm Stickstoff bei $12^2/_3{}^0$ und 703 mm Druck.

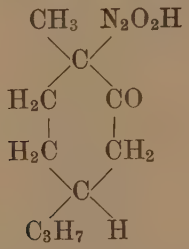
0,2630 g Substanz gaben 18,9 ccm Stickstoff bei 12° und 705 mm Druck.

1) Ber. 28, 641.

Berechnet:	Gefunden:	
C 65,51	65,68 %	
H 9,36	9,70	
N 7,66	7,98	7,80 %

Die Verbindung schmilzt bei 119° unter Aufschäumen. Sie löst sich in vielem Äther und krystallisiert daraus beim langsamen Verdunsten in zolllangen Nadeln.

18. Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure.



5 g Bisnitrosotetrahydrocarvon werden in der Kugelmühle mit 25 g frisch bereiteter Äther-Salzsäure unter Eiskühlung durchgeschüttelt.[1]) Nach 20—30 Minuten ist Lösung eingetreten. Zur Vollendung der Reaktion lässt man noch eine Stunde im Eis stehen, entfernt dann die Salzsäure durch Schütteln mit Eiswasser und extrahiert mit verdünnter Natronlauge. Was im Äther zurückbleibt, ist 1 Chlortetrahydrocarvon, welches zur Darstellung des weiter unten beschriebenen neuen Ketons dient. Die alkalische Lösung wird angesäuert und die Säure durch Ausäthern isoliert. Man erhält ein gelbes Öl, welches ausser der Bisnitrosylsäure aus einer andern Säure besteht. Diese lässt sich, da sie in Natriumbikarbonat löslich ist, leicht von der darin unlöslichen Bisnitrosylsäure trennen. Letztere beginnt alsbald zu gelblichen Krystallkrusten zu erstarren (1,3 g), die, aus absolutem Alkohol durch Wasserzusatz krystallinisch ausgefällt, farblos werden und bei 82° unter Zersetzung schmelzen.

0,4726 g Substanz gaben 0,9717 g Kohlensäure und 0,3599 g Wasser.

0,5885 g Subtanz gaben 72,3 ccm Stickstoff bei 20° und 722 mm Druck.

---

1) Die Kugelmühle bestand aus einem starkwandigen Erlenmeyer, der mit rundgeschmolzenen Glasstücken beschickt war und, von einer Turbine getrieben, um seine etwas geneigte Axe rotierte.

Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2O_3$:	Gefunden:
C 56,02	56,09 %
H 8,47	8,52
N 13,11	13,34

Die Bisnitrosylsäure krystallisiert in viereckigen rechtwinkligen oder achteckigen Blättchen. Sie ist löslich in Alkalien, Ammoniak, Soda, unlöslich in Natriumbikarbonatlösung und in Säuren; leichtlöslich in organischen Lösungsmitteln. Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure war kein Hydroxylamin nachzuweisen. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes gibt mit Kupfersulfat eine hellgrüne, krystallinische Fällung.

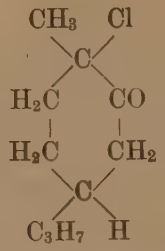
19. (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure aus Bisnitrosotetrahydrocarvon.

Im 18. Abschnitt wird erwähnt, dass bei der Spaltung des Bisnitrosotetrahydrocarvons neben Bisnitrosylsäure eine zweite Säure entsteht, die auf Grund ihrer Löslichkeit in Natriumbikarbonatlösung von ersterer getrennt wird. Säuert man diese Lösung eben an und extrahiert mit Äther, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben ein gelbliches Öl, welches allmählich zu rechtwinkligen und schiefwinkligen Krystalltäfelchen erstarrt (aus 5 g Bisnitrosotetrahydrocarvon 0,6 g Säure). Dieselben schmelzen bei 75—77° und spalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab, was mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen wurde. Hieraus, sowie aus der Möglichkeit, frisch isolierte, noch ölförmige Säure durch Krystalle von (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure (10. Abschnitt) anzustecken und zum Krystallisieren zu bringen, folgt: dass (5)Isopropyl-(2)oximido-heptansäure vorliegt, was von grossem Interesse ist, da ihre Entstehung aus Bisnitrosotetrahydrocarvon endgültig die tertiäre Stellung der Nitrosogruppe im Ausgangsmaterial beweist. Zum Überfluss wurde die so gewonnene Oximidosäure in die Ketonsäure und diese in die Semikarbazidverbindung übergeführt, welche durch ihre rundlichen Krystallformen sowie ihren Schmelzpunkt 151—152° statt 152—153° (11. Abschnitt) die Identität bestätigt.

20. Neues Terpenon $C_{10}H_{16}O$.

Wenn man auf Bisnitrosotetrahydrocarvon Äther-Salzsäure einwirken lässt, so bleibt, wie im vorletzten (18.) Abschnitt erwähnt wurde, beim Extrahieren des Reaktionsgemisches mit Natronlauge im Äther gelöst ein Öl zurück, welches seiner Entstehung nach — als

Spaltungsprodukt des Bisnitrosotetrahydrocarvons durch Salzsäure neben Bisnitrosylsäure nichts anders sein kann als ein (1)Chlortetrahydrocarvon.



Dasselbe wurde nicht isoliert, sondern gleich auf das neue Keton hin verarbeitet.

Die von der Zersetzung von 15 g Bisnitrosoprodukt herrührende ätherische Mutterlauge wird in einem mit 15 g geschmolzenem Natriumacetat beschickten Rundkolben zur Entfernung des Äthers auf dem Wasserbad erwärmt, das zurückbleibende Öl eine halbe Stunde mit 30 g Eisessig, dann zur Verseifung etwa gebildeter Acetate eine weitere halbe Stunde mit überschüssiger Natronlauge unter Rückfluss gekocht. Hierauf treibt man das Keton mit Dampf über, schüttelt das Destillat mit Äther aus und trocknet das beim Verdampfen zurückbleibende gelblich gefärbte Öl mit Potasche. Durch wiederholtes Fraktionieren wird es gereinigt und bildet dann eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von schwach kümmelähnlichem Geruch. Ich erhielt aus 15 g Bisnitrosotetrahydrocarvon 8 g Terpen(2)on. Es siedete von 233—237°, die Hauptmenge von 233—235°. Reiner Benzoesäureäthylester, im selben Kölbchen fraktioniert, ging bei 205° über. Siedep. kor. bei 211,2.[1])

Die Semikarbazidverbindung, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, krystallisiert aus absol. Alkohol auf vorsichtigen Wasserzusatz in sternförmig verwachsenen schräg abgestutzten Prismen und haarfeinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 222—223° (von Baeyer fand 224°).[2]) Die Analyse führte zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass die Verbindung ein Molekül Wasser mehr enthielt als erwartet war.

I. 0,1793 g Substanz gaben 0,3828 g Kohlensäure und 0,1533 g Wasser.

II. 0,1949 g Substanz gaben 0,4167 g Kohlensäure und 0,1667 g Wasser.

1) Beilstein, Handbuch der org. Chemie 1888 S. 727.

2) Ber. 28, 1589.

Berechnet für $C_{11}H_{21}N_3O_2$:		Gefunden:	
C	58,08	58,24	58,32 %
H	9,31	9,57	9,57

21. Oxydation des Tetrahydrocarvons zu (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure.

10 g Tetrahydrocarvon werden in einem mit Rührwerk versehenen Gefäss bei einer Temperatur von 40—45° von 4proc. Permanganatlösung langsam oxydiert. Das Ende der Operation ist erreicht, wenn die Farbe des Permanganats stehen bleibt; hiezu sind etwa 33 g erforderlich, die im Lauf von anderthalb bis zwei Tagen zugegeben werden. Dann wird kurz aufgekocht, wodurch der Braunstein sich zusammenballt, abfiltriert und eingedampft. Die wasserhelle Oxydationsflüssigkeit besitzt zwar noch den Geruch des Tetrahydrocarvons, auch ist beim Stehen an der Oberfläche noch etwas Öl zu bemerken, indessen verzichtet man vorteilhaft auf eine totale Oxydation, um nicht die gebildete Ketonsäure wieder zu zerstören. Durch Ansäuern und Ausäthern lassen sich 8,5 g ölförmige Säure isolieren, die im rohen Zustand ein hellgelbes, nach Essigsäure riechendes Öl darstellt, welches sich klar in Soda löst. Es besteht zum grössten Teil aus (5)Isopropylheptan(2)on-säure, denn diese 8,5 g geben mit salzsauerm Semikarbazid 4,5 g der rohen Semikarbazidverbindung, während 10 g Tetrahydrocarvon nach dem Amylnitritverfahren (11. Abschnitt) nicht mehr als 3 g Semikarbazidverbindung liefern. Aus warmem Alkohol durch Wasserzusatz umkrystallisiert, besitzt der Körper den Schmelzpunkt 152—153° und die von der Theorie verlangte Zusammensetzung:

0,5576 g Substanz gaben 86,6 ccm Stickstoff bei $13^2/_3$° und 718 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_3N_3$:		Gefunden:
N	17,31	17,39 %

22. Oxydation des Tetrahydrocarvons zu Isopropylbernsteinsäure.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Blechtopf von drei Liter Inhalt befinden sich 10 g Tetrahydrocarvon gemischt mit etwa 50 g Sodalösung. Durch den Kühler läuft fünfprozentige Permanganatlösung beständig zu, während eine untergestellte Bunsenflamme die Flüssigkeit im Sieden erhält. Wenn die violette Farbe des Kaliumpermangenates in der Hitze längere Zeit stehen bleibt, ist die Reaktion beendigt; dies trat bei meinen Versuchen nach etwa zwei Stunden und einem Permanganatverbrauch von 105 g ein. Man lässt erkalten, filtriert vom Braunstein ab, kocht denselben mehrmals aus und extrahiert die eingeengte und mit Ammonsulfat gesättigte Mutterlauge zehn bis

zwölf Mal mit Äther. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein nach Essigsäure riechendes Öl; dasselbe wird zur Entfernung flüchtiger Fettsäuren mehrmals mit Wasser eingedampft. An einen kühlen Ort gestellt, erstarrt es alsbald zu einem festen Krystallkuchen. Ich erhielt aus 10 g Tetrahydrocarvon 5 g Säure.

Da aus Menthon durch ähnliche Oxydation β-Methyladipinsäure entsteht,[1]) glaubte ich hier eine analog entstandene β-Isopropyladipinsäure in Händen zu haben. Es zeigte sich aber, dass das Silbersalz der neuen Säure, welches ich als weissen Niederschlag erhielt und der Analyse unterwarf, keineswegs auf Isopropyladipinsäure, wohl aber auf Isopropylbernsteinsäure stimmte.

0,4635 g Substanz gaben beim Glühen 0,2611 g Silber.

0,6263 g Substanz gaben 0,5388 g Kohlensäure und 0,1657 g Wasser.

	Berechnet für Isopropyladipins. Silber:	Isopropylbernsteins. Silber:	Gefunden:
C	26,8	22,4	23,4 %
H	3,4	2,7	3,0
Ag	53,7	57,7	56,3

Als nun, den Angaben Kachler's[2]) über Isopropylbernsteinsäure entsprechend, die Säure in das gut krystallisierte Kalksalz übergeführt wurde, zeigte die Analyse, dass thatsächlich Isopropylbernsteinsäure vorlag.

0,3668 g Substanz gaben beim Glühen 0,1046 g Calciumoxyd.

I. 0,2066 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,0944 g Wasser.

II. 0,4203 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,1886 g Wasser

Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ca$:		Gefunden:	
Ca	20,19	20,37 %	
H	5,09	5,11	5,09 %

Das Kalzsalz wird mit verdünnter Salzsäure übergossen und die freiwerdende Isopropylbernsteinsäure durch Ausschütteln mit Äther extrahiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren der Säure aus wenig Wasser und Kochen mit Tierkohle erhält man sie in farblosen kurzen Prismen mit nahezu rechten Winkeln (82° und 98° nach Ditscheiner)[3]) zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Sie schmilzt bei 114—115°; Kachler gibt 114° an, und eine von mir aus Camphersäure nach Kachler's Vorschrift[2]) dargestellte Isopropylbernsteinsäure schmilzt

1) Ber. 27, 1818.
2) Ann. 169, 168.
3) Ann. 169, 169.

bei 115—116°. Folgende Reaktionen dienen zur Vervollständigung des Identitätsbeweises.

Übersättigte wässrige Lösungen der Säure lassen sich durch Einbringen eines Krystalls der Isopropylbernsteinsäure zum Krystallisieren bringen.

Das Calciumsalz fällt beim Erhitzen der Lösung des Ammonsalzes mit Chlorcalciumlösung krystallinisch aus.

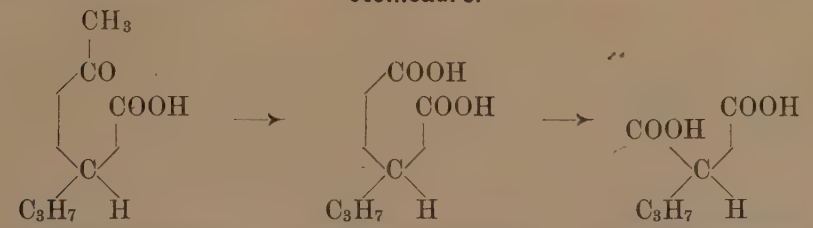
Das Strontiumsalz fällt in der Hitze in sternförmig vereinigten Nadeln, die sich beim Erkalten wieder auflösen.

Das Silbersalz ist ein weisser, lichtbeständiger Niederschlag, der in viel heissem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten amorph niederfällt.

Das Kupfersalz ist ein spangrüner, das Bleisalz ein weisser Niederschlag.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

23. Oxydation der (5)Isopropyl-heptan(2)on-säure zu Isopropylbernsteinsäure.



Isopropylheptanonsäure. Hypothetische Isopropyladipinsäure. Isopropylbernsteinsäure.

Wenn man die Isopropylheptanonsäure (11. und 21. Abschnitt) mit Brom in alkalischer Lösung oxydiert, so bildet sich unter Tetrabromkohlenstoffabscheidung eine Säure, welche isoliert einen hellgelben Syrup darstellt, der spurenweise zu krystallisieren beginnt. Sie entsteht in quantitativer Ausbeute, löst sich im Gegensatz zur Isopropylheptanonsäure spielend leicht im Wasser und dürfte wohl Isopropyladipinsäure vorstellen. Es fehlte mir an Material, sie näher zu charakterisieren.

Oxydiert man stärker, so entsteht Isopropylbernsteinsäure: 6 g krystallisierte (5)Isopropyl-heptan-(2)on-säure werden mit 43 g Kaliumpermanganat in fünfprozentiger Lösung in der Hitze in derselben Weise behandelt, wie es für die Oxydation des Tetrahydrocarvons im 22. Abschnitt beschrieben ist. Die resultiernde Säure (3,5 g) bildet einen gelblichen Krystallkuchen, ihr Kalksalz stimmt auf die Formel des isopropylbernsteinsteinsauren Kalks.

*

0,2664 g Substanz gaben beim Glühen 0,0753 g Calciumoxyd.
0,3880 g Substanz gaben beim Verbrennen 0,1755 g Wasser.

Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ca$:		Gefunden:
Ca	20,19	20,19 %
H	5,09	5,06

Die aus dem Kalksalz freigemachte Säure krystallisiert in farblosen Prismen mit nahezu rechten Winkeln vom Schmelzpunkt 106—110°. Sie zeigt das charakteristische Verhalten der Isopropylbernsteinsäure: Krystallinisches, beim Kochen ausfallendes Kalksalz, lichtbeständiges, in vielem heissen Wasser lösliches Silbersalz und weisses, schwer lösliches Bleisalz.

Nachdem so die Entstehung von Isopropylbernsteinsäure aus reiner, krystallisierter Ketonsäure festgestellt war, wurde zur weiteren Gewinnung derselben rohe, unkrystallisierte Ketonsäure benutzt, wie sie aus Tetrahydrocarvon durch Oxydation bei 45° entsteht (21. Abschnitt). 20 g rohe Ketonsäure erfordern etwa 120 g Permanganat zur vollkommenen Oxydation. Die entstehende Säure wurde behufs bequemer Reinigung in den Äthylester übergeführt und dieser im Vakuum fraktioniert. Er ging in der Hauptmenge von 134—138° über bei 25 mm Druck. Eine kleine Probe, die ich unter gewöhnlichem Druck bei 719 mm destillierte, siedete bei 235—239°, während Kachler für den Ester 236—240° angibt.[1]) Er bildet eine farblose Flüssigkeit von obstartigem Geruch und besitzt die von der Theorie geforderte Zusammensetzung.

0,1587 g Substanz gaben 0,3559 g Kohlensäure und 0,1361 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	61,07	61,17 %
H	9,33	9,60

Verseift man den Ester durch Kochen mit methylalkoholischem Kali und stellt aus der Säure das Kalksalz dar, so erhält man dasselbe als weissen krystallinischen Niederschtag, der beim Kochen der Lösung des Ammonsalzes mit Chlorcalciumlösung ausfällt.

I. 0,3597 g Substanz gaben 0,5668 g Kohlensäure und 0,1728 g Wasser.

II. 0,4182 g Substanz gaben 0,6451 g Kohlensäure und 0,1962 g Wasser.

0,3916 g Substanz gaben beim Glühen 0,1092 g Calciumoxyd.

---

1) Ann. 169, 172.

Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ca$:		Gefunden:	
		I	II
C	42,41	42,98	42,08 %
H	5,09	5,38	5,25
Ca	20,19	19,92 %	

Die aus dem Kalksalz freigemachte und aus Wasser mehrmals umkrystallisierte Säure bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 109—112°.

0,5189 g Substanz gaben 1,0080 g Kohlensäure und 0,3588 g Wasser.

Berechnet für $C_7H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	52,47	52,99 %
H	7,56	7,73

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt beweist, dass der Isopropylbernsteinsäure eine andere Säure in geringem Masse beigemengt war, die sich in allen Stücken ähnlich verhält und daher selbst durch meine umständliche Reinigungsmethode nicht völlig zu beseitigen war. Das gleiche lehrt die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit, die Herr Bauer ausführte, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

	Isopropylbernsteinsäure aus Tetrahydrocarvon			Isopropylbernsteinsäure nach Walden[1])
v	μ	100 m	100 k	100 k
64	21,73	6,19	0,00638	0,00756
128	29,93	8,53	0,00621	0,00746
256	41,13	11,72	0,00608 K = 0,0061	0,00754 K = 0,0075
512	56,70	16,15	0,00608	0,00739
1024	76,07	21,67	0,00585	0,00746

Die Konstante meiner Säure ist kleiner als sie nach Walden sein sollte. Sie hat ausserdem die Neigung, mit wachsender Verdünnung zu fallen, was erfahrungsgemäss bei Gemischen eintritt.[2]) Da die Konstanten der substituierten Glutarsäure innerhalb 0,0052 und 0,0059 liegen[3]), die der substituierten Adipinsäure bei 0,0042, so scheint meine Säure durch Isopropylglutarsäure oder Isopropyladipinsäure verunreinigt zu sein. Damit wäre auch der zu hohe Kohlenstoffgehalt erklärt.

---

1) Zeitschrift f. phys. Chemie 8, 457.
2) Ostwald, Journ. f. pr. Chemie 31, 460.
3) Zeitschrift f. phys. Chemie 8, 485.

Berechnet für	Isopropyl-adipinsäure:	Isopropyl-glutarsäure:	Isopropyl-bernsteinsäure:	Gefunden:
C	57,4	55,2	52,5	53,0
H	8,5	8,0	7,6	7,7

Das sonstige Verhalten meiner Säure stimmt mit dem meiner aus Camphersäure dargestellten Isopropylbernsteinsäure vollkommen überein. Wenige Krystalle hiervon genügen, um übersättigte wässrige Lösungen der Säure zum Krystallisieren zu bringen. Das Silbersalz ist ein weisser, auffallend lichtbeständiger Niederschlag, der sich in vielem kochenden Wasser löst und daraus beim Erkalten wieder amorph ausfällt. Das Kupfersalz bildet einen spangrünen, das Bleisalz einen weissen Niederschlag, während Lösungen des Ammonsalzes von Nickelsulfatlösungen nicht gefällt werden.